

In:

Akute und chronische Toxizität von Spurenelementen : Umwelt und Gesundheit, Platinkatalysatoren - ein Umweltgift?, Qualitätssicherung in der Arbeitsmedizin, Spurenelemente in der Pädiatrie Jahrestagung der Gesellschaft für Merealstoffe und Spurenelemente in der Pädiatrie; 8; 1992; Kiel

Schwermetalle in der Ostsee – ein Problem für Toxikologen oder Geochemiker?

Klaus Kremling, Kiel

Einleitung

Ein zunehmendes Problem für Geowissenschaftler in Umweltdebatten besteht in der Unkenntnis bzw. Nichtwahrnehmung von natürlich ablaufenden Prozessen durch die Öffentlichkeit. Ein typisches Beispiel bei Diskussionen über die Meeresverschmutzung bildet dabei die Ostsee, wonahezu alle Ereignisse auf menschliche Einwirkungen zurückgeführt werden. Da dies nicht stimmt, möchte ich – bevor ich zum Verhalten der Metalle komme – eine kurze Beschreibung der großräumig und langfristig ablaufenden Prozesse in der Ostsee geben, ohne die ein Verständnis dieses Ökosystems, einschließlich der darin enthaltenen Spurenelemente, nicht möglich wird. Damit will ich die meßbaren anthropogenen Einflüsse in der Ostsee nicht verniedlichen, sondern nur deutlich machen, daß wir versuchen müssen, das eine vom anderen zu unterscheiden.

Hydrographische Randbedingungen in der Ostsee

Die hydrographischen und chemischen Verhältnisse in der Ostsee werden sehr stark von den äußeren Faktoren bestimmt. Bei einer Nord-Süd-Ausdehnung von mehr als 1200 km und einer Längsausdehnung von über 1500 km ist die Ostsee großen klimatischen Unterschieden ausgesetzt; von ozeanischem Klima im westlichen Teil bis zu nahezu kontinentalen Bedingungen im Osten und Norden. Rund 200 Flüsse führen etwa 500 km³ Wasser pro Jahr in die Ostsee ab, das sind ca. 2% des gesamten Volumens der Ostsee und entspricht etwa dem 6-fachen Rheinabfluß an der Mündung. Die Ostsee ist deshalb zu vergleichen mit einem riesigen Ästuar, das einen Salzgehaltsbereich von ca. 2 bis über 25 aufweist und im Oberflächenwasser der zentralen Ostsee einen Süßwasseranteil von etwa 80% besitzt [7,11].

Für das Verständnis der hydrographischen und hydrochemischen Verhältnisse in der Ostsee sind zwei Fakten von entscheidender Bedeutung. Einmal die

47

Trennung des relativ salzarmen Oberflächenwassers vom salzreicheren Tiefenwasser durch eine starke haline Sprungschicht (Halocline), deren Tiefe von 15–20 m in der westlichen Ostsee auf 60–70 m in der zentralen Ostsee absinkt (Abb. 1). Durch diese **Sprungschicht** (Pyknocline oder Dichtesprungschicht) wird das Tiefenwasser vom Gasaustausch mit der Atmosphäre weitgehend abgeschlossen. Selbst die starke Abkühlung der Oberflächenschicht im Winter und die dadurch bedingte Konvektion, oder orkanartige Stürme vermögen diese Schichtung nicht zu durchbrechen. Das Oberflächenwasser sitzt also wie der berühmte „Deckel auf dem Topf“! Bei länger andauernden Stagnationsphasen führt dies zu einer starken Abnahme des Sauerstoffgehalts im Tiefenwasser und schließlich zur mikrobiellen Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S). Eine Ausnahme bilden dabei der Finnische und Bottnische Meerbusen, wo besonders im östlichen und nördlichen Teil eine so starke Aussüßung stattgefunden hat, daß sich kein starker Dichteunterschied zwischen der Oberfläche und dem Tiefenwasser ausbilden kann.

Wenn also in der zentralen Ostsee eine Erneuerung des Tiefenwassers stattfinden soll, dann muß es durch den Einstrom vom Westen her erfolgen, also von der Nordsee bzw. Beltsee bis in die zentrale Ostsee; d.h., das Wasser muß seinen Weg durch eine Kette von Becken nehmen, wie sich aus dem Bodenprofil in Abb. 2 erkennen läßt. Von der Stärke und zeitlichen Folge dieser Wassereinbrüche hängen der Salzgehalt und die Durchlüftung der Ostseebecken ab, die wiederum entscheidend für den Chemismus und die Lebensbedingungen sind. Diese Tatsache bildet neben der Aussüßung bzw. Dichteschichtung den **zweiten wichtigen natürlichen „Streßfaktor“** der Ostsee.

Die entscheidende Schwelle, von der die Erneuerung des Ostseewassers abhängt, ist die sog. Darßer Schwelle mit einer Tiefe von nur 18 m zwischen Gedser

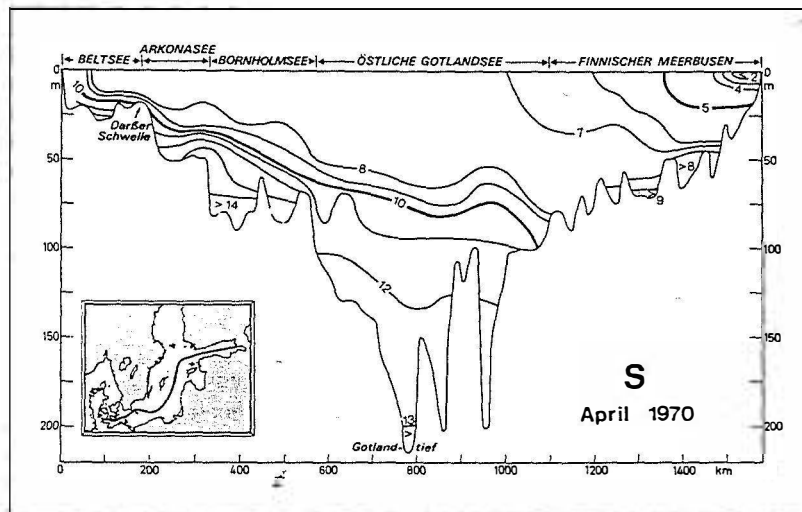


Abb. 1: Längsschnitt durch die Ostsee mit Salzgehaltsverteilung vom April 1970.

(Dänemark) und Darß in Mecklenburg-Vorpommern (Abb. 2). Wie groß dieser Einstrom ist, hängt im wesentlichen von den meteorologischen Bedingungen ab. Er wird begünstigt, wenn anhaltende starke Westwinde die salzarme leichte Deckschicht des Ostseewassers aus der Beltsee in die Ostsee zurückdrängen. In Abb. 3 ist die Abfolge der Einstromereignisse zwischen 1952 und 1979 auf einer ausgewählten Station der zentralen Ostsee (in 240 m Tiefe) dargestellt worden. Besonders kräftige Erneuerungen fanden in den Jahren 1954 (3), 1962 (4), 1969 (12) oder 1973 (15) statt. Seit 1977 aber erleben wir – jedenfalls, solange Beobachtungsdaten vorliegen – die bisher dramatischste und längste Stagnationsphase in der zentralen Ostsee. Selbst der gewaltige Einschub von 1979 (21) hat zu keiner Regeneration geführt. Der gesamte, neu eingeströmte Sauerstoff ist von anwesendem Schwefelwasserstoff reduziert worden, so daß der anaerobe Zustand mit all seinen Folgen für das biochemische Ökosystem bis heute andauert.*

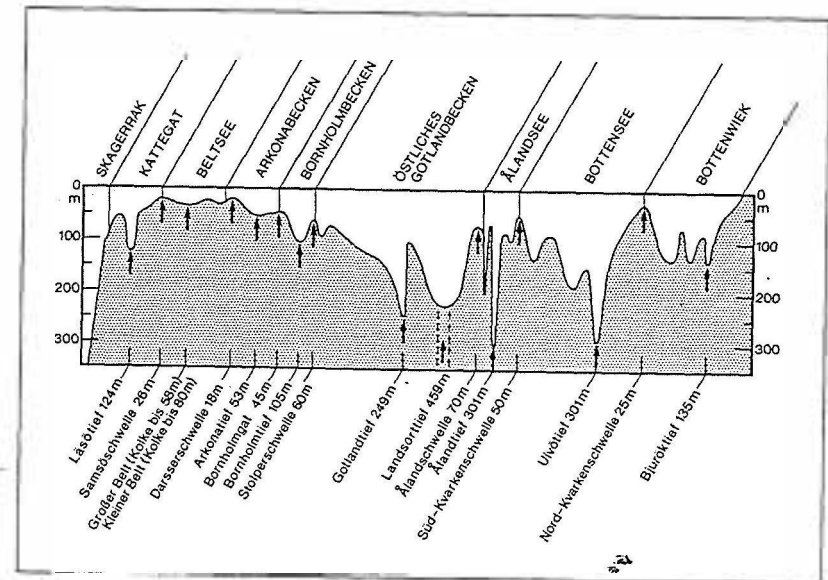


Abb. 2: Bodenprofil in der Längsachse der Ostsee mit Angaben der größten Tiefen der Becken sowie der Satteltiefen (7).

* Nach Fertigstellung dieses Manuskripts fand Mitte Januar 1993 ein erneuter massiver Einstrom von salzreichem Wasser statt, das inzwischen auch die zentrale Ostsee erreicht hat. Wie weit diese Erneuerung der Tiefenwässer geht, muß allerdings abgewartet werden.

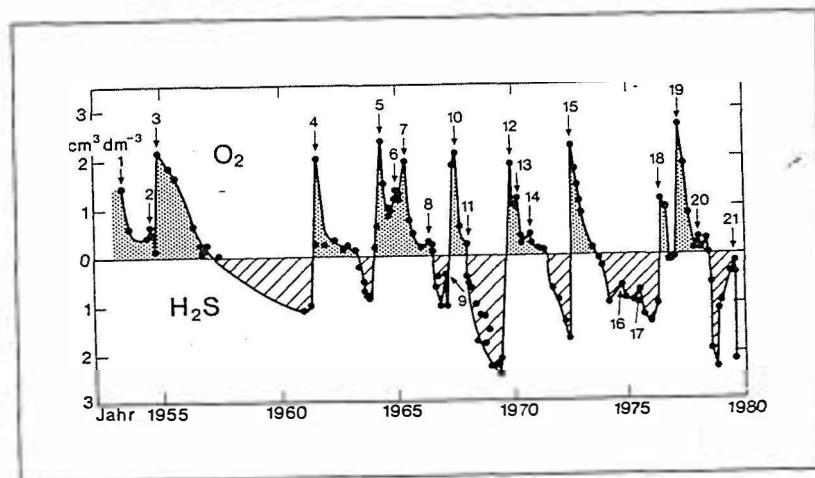


Abb. 3: Veränderungen des Sauerstoff- und Schwefelwasserstoffgehalts in der östlichen Gotlandsee (240 m) zwischen 1954 und 1979 [3].

Das chemische Verhalten ausgewählter Schwermetalle

Wie verhalten sich nun die Schwermetalle, die zu den Spurenelementen des Meerwassers gezählt werden, in solch einem geschichteten Brackwassermeer? Es soll hier erwähnt werden, daß alle in der Erdkruste auftretenden Elemente natürlich auch im Meerwasser anzutreffen sind. Aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Eigenschaften – und damit unterschiedlichen Reaktionen im Meerwasser – sind die Elemente allerdings nicht mit der gleichen relativen Häufigkeit im Ozean vertreten. So bilden nur elf Elemente, die sogenannten Hauptbestandteile (Na, K, Mg, Ca, Sr, B, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl, Br, F), normalerweise mehr als 99% des Salzgehaltes. Der größte Teil der übrigen Elemente tritt als Spurenstoffe auf, d.h. im Konzentrationsbereich von $\leq 1 \mu\text{g/l}$ [1].

Die meisten Spurenelemente besitzen in den Flußwässern höhere Konzentrationen als im Meerwasser. Ihre Gehalte nehmen also mit zunehmendem Salzgehalt ab. Ein solches Verhalten ist von uns auch für die gelösten Schwermetalle Cd, Cu und Ni in der Ostsee nachgewiesen worden [6]. Das entgegengesetzte Verhalten haben wir für die Elemente Uran und Molybdän beobachtet [9]. Diese Schwermetalle reichern sich mit zunehmenden Salzgehalt in der Ostsee an. Die Erklärung für die unterschiedlichen Reaktionen dieser Elementgruppen müssen in ihren chemischen Formen gesucht werden. Während ein Teil der zweiwertigen Elemente Cd, Cu oder Ni wahrscheinlich kationisch (d.h. hydratisiert oder mit einem Chloridion

verbunden) im Meerwasser vorliegt, deshalb auch von den vorwiegend negativ geladenen natürlichen Tonpartikeln gebunden und damit durch Sedimentation aus dem System entfernt wird, vermuten wir bei U und Mo das Auftreten ihrer anionischen Formen (als Uranylcarbonat bzw. Molybdat) und damit eine wesentlich geringere Tendenz zur Sorption an Partikel. Die Auflösung der Zusammenhänge zwischen der chemischen Zustandsform eines Elementes und seinem geochemischen Verhalten steht wegen methodischer Probleme erst am Beginn der meereschemischen Forschung. Sie ist aber von zentraler Bedeutung für das Verständnis der natürlichen Stoffkreisläufe in der marinen Umwelt.

Ein weiteres Beispiel stellen in diesem Zusammenhang die Reaktionen einiger Schwermetalle beim Übergang vom aeroben in besprochene anaerobe Tiefenwasser der Ostsee dar (Abb. 4). Bei den hier dargestellten Vertikalprofilen aus den Jahre 1981 und 1985 handelt es sich um zwei Aufnahmen aus dem Tiefenwasser des Gotlandbeckens, mit maximalen H_2S -Gehalten von ca. 50 bzw. 90 $\mu\text{mol/l}$. Die Übergangsschicht zwischen O_2 -haltigem und anaerobem Milieu (Redoxcline) lag bei ca. 165 m im Juni 1981 und bei 150 m im September 1985. Dabei erkennt man 3 Klassen von Elementen: Cd und Cu zeigen eine starke Abnahme im H_2S -Milieu, die zum Beispiel bei Cu bis auf 1/100 der Oberflächengehalte zurückgeht. Fe, Mn und Co dagegen nehmen im anaeroben Bereich stark zu, die bei Fe und Mn bis zum 100fachen und bei Co bis zum 10fachen über den Werten in den O_2 -haltigen Schichten liegen. Das Ni gehört zur „neutralen Fraktion“, die Konzentrationen variieren zwar, aber ohne klare Tendenz. Zusätzlich beobachteten wir zwischen 1981 und 1985 eine weitere Abnahme der Cd- und Cu-Gehalte sowie eine „Anhebung“ der Fe-, Mn- und Co-Kurven, die einhergeht mit der Verschiebung der Redoxcline.

Wie lassen sich die auftretenden Konzentrationsgradienten bzw. -änderungen erklären? Bei den redoxabhängigen Elementen Fe, Mn und Co sorgen die großen Vorräte an relativ gutlöslichen Fe(II)-, Mn(II)- und Co(II)-Verbindungen im anaeroben Sediment bzw. Porenwasser für eine ständige Diffusion dieser Kationen in das sauerstofffreie Tiefenwasser. Im aeroben Teil der Wassersäule kommt es dann zur Bildung (und Ausfällung) der schwerlöslichen Fe(III)-, Mn(IV)- und Co(III)-Oxidhydrate und dadurch zu den in Abb. 4 beobachteten starken Konzentrationsgradienten. Die gemessenen Gehalte dieser Elemente im Tiefenwasser lassen sich zufriedenstellend über die Sättigungskonzentrationen von FeS , MnCO_3 und CoS erklären [5].

Beim Cadmium und Kupfer haben wir die leichtlöslichen Verbindungen im oxischen Milieu wahrscheinlich als $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 und Cd-Chloride vorliegen, während wir im anoxischen Wasser die Ausfällung von CdS bzw. Cu_2S vermuten. Wir mußten aber feststellen, daß die Interpretation wesentlich komplizierter ist als bei den redoxabhängigen Elementen. Denn die gemessenen Cd- und Cu-Konzentrationen weichen bis zu 10 Zehnerpotenzen (!) von den Sättigungskonzentrationen der Sulfidverbindungen ab. Diese starken Übersättigungen können nicht auf Meß- oder Rechenfehlern beruhen.

Am plausibelsten lassen sich diese Übersättigungen durch die Bildung von relativ leichtlöslichen Disulfid- bzw. Polysulfid-Verbindungen erklären [5]. Ohne auf das entwickelte „Speciation-Modell“ und die thermodynamischen Einzelheiten hier näher einzugehen, läßt sich feststellen, daß der Vergleich zwischen den

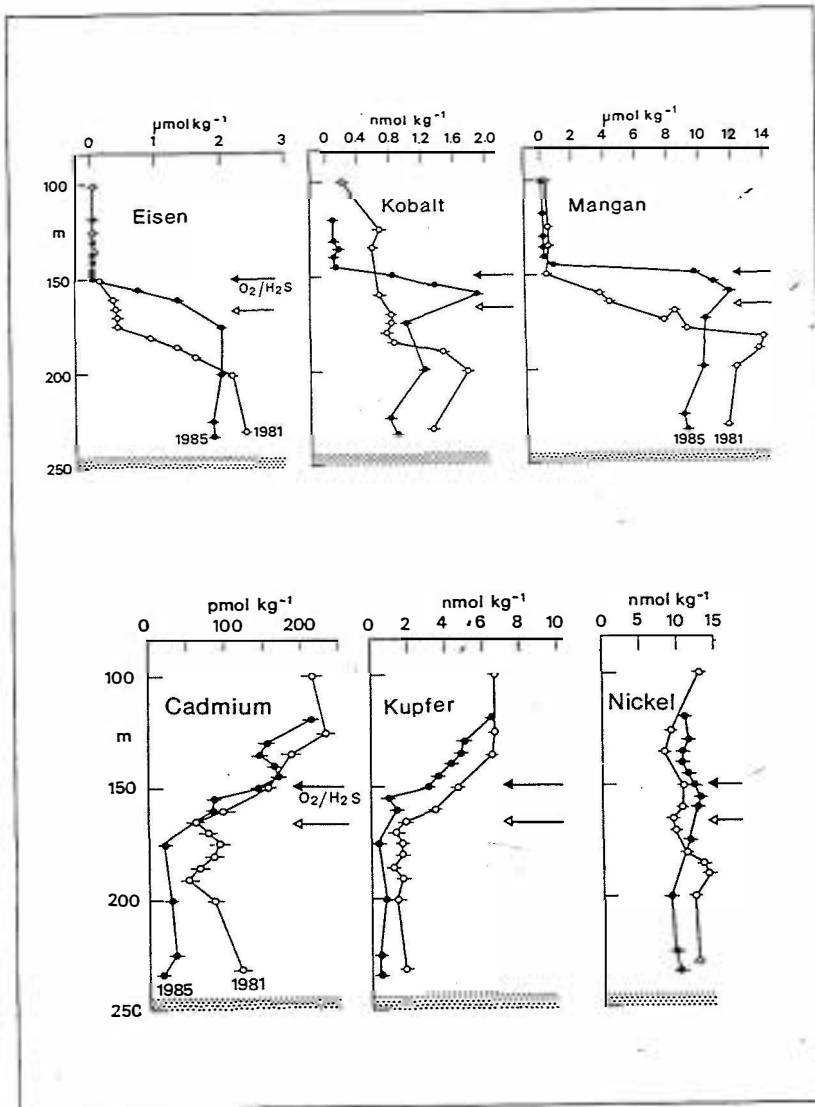


Abb. 4: Konzentrationsprofile von gelöstem Cd, Cu, Ni, Fe, Co und Mn zwischen 1981 und 1985 im Tiefenwasser des Gotlandbeckens [2] (die Pfeile deuten auf die Tiefen der O_2/H_2S -Grenzschicht).

wirklich gemessenen Konzentrationen von 1981 und 1985 und dem Modell doch erhebliche Probleme aufweist. So zeigen die Felddaten eine fallende Tendenz von 1981 bis 1985 (Abb. 4), während das Modell mit steigenden H_2S -Gehalten eigentlich steigende Metall-Konzentrationen verlangt [5]. Wir vermuten daher, daß heterogene Reaktionen mit der Adsorption dieser Elemente an anorganischen oder organischen Partikeln der Wassersäule eine wesentlich stärkere Rolle spielen [2].

Dies erfordert aber intensivere Analysen des partikulären Materials in den oxischen und anaeroben Wasserschichten sowie vor allem eine Erfassung des partikulären Materialflusses durch die Wassersäule, bevor wir sagen können, ob dies eine ausreichende Antwort auf dieses geochemische Problem in der Ostsee darstellt.

Nickel verrät in den Aufnahmen sowohl von 1981 als auch von 1985 (Abb. 4) seine „neutrale“ Sonderstellung, was wohl am einfachsten dadurch zu erklären ist, daß es chemisch zwischen Kobalt und Kupfer einzuordnen ist. Dementsprechend liegt sein Vertikalprofil auch zwischen diesen Elementen. Es ist aber auch denkbar, daß dies inerte Verhalten in sulfidischen Wässern durch die Bildung von stabilen Komplexen mit (bisher unbekannten) organischen Liganden verursacht wird.

Gibt es ein durch Metalle verursachtes Toxizitätsproblem?

Diese Frage läßt sich, was die akute Toxizität in der offenen Ostsee betrifft, mit einem klaren Nein beantworten. Es gibt keinerlei Symptome für akute Metallvergiftungen, weder beim Phyto- noch beim Zooplankton oder bei den höheren Organismen im Ökosystem der Ostsee. Dazu sind die Konzentrationen des Ostseewassers zu niedrig. Ein Vergleich mit den Werten des Kieler Trinkwassers bzw. mit den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung (TVO) in Tabelle 1 z.B.

Tab. 1: Konzentrationsvergleich mit ausgewählten Schwermetallen.

Element	Kieler Trinkwasser ($\mu g/l$)	Zentrale Ostsee (Oberfläche) ($\mu g/l$)	Grenzwert (TVO) ($\mu g/l$)
Arsen	< 0.1–0.8	0.60	10
Blei	< 1.0	0.02	40
Cadmium	< 0.1	0.03	5
Chrom	< 1.0	0.10	50
Nickel	< 1.0	0.70	50
Quecksilber	< 0.1–0.2	0.003	1

zeigt, daß die Gehalte, selbst wenn wir einen Konzentrationsanstieg zu den Küsten berücksichtigen, bei allen untersuchten Elementen weit unterhalb der TVO-Grenzwerte liegen.

Auf Einzelheiten der Metallanreicherungen in Fischen kann ich hier nicht näher eingehen. Es sei auf das ausführliche „Assessment“ der Helsinki-Kommission zum Schutz der marinen Umwelt in der Ostsee verwiesen [4]. Zusammenfassend läßt sich aber feststellen: Die Anreicherungen bei ausgewählten Metallen wie Cd, Cu oder Zn unterscheiden sich (z.B. beim Hering) nur unwesentlich von denen des Nordatlantiks; bei Hg und Pb sind sie sogar weitgehend identisch mit denen des offenen Atlantiks. Es gab oder gibt deshalb auch keinerlei Beschränkungen für den menschlichen Konsum von Ostseefischen. Wenn man einmal die nach der WHO tolerierbare wöchentliche Aufnahme von 0.2 mg Methyl-Hg (der überwiegende Teil des Hg in Fischen liegt als $\text{CH}_3\text{-Hg}$ vor) pro Person zugrunde legt [8], so müßte man schon Woche für Woche ca. 20 kg an Heringen verzehren, um die zulässige Grenze zu überschreiten, was natürlich nicht unmöglich, aber auch nicht normal ist.

Es gibt allerdings eine Schwermetallverbindung, die an einigen Küsten, nicht nur in der Ostsee, für „Unruhe“ sorgt. Es ist eine Organo-Zinn-Verbindung, und zwar das industrielle Biozid Tributyl-Zinn (TBT), das als Antifouling-Komponente bei den Schiffs- bzw. Boots-Anstrichen verwendet wird. So hat man in großen Yachthäfen, die darüber hinaus einem geringen Wasseraustausch unterliegen, z.B. in Miesmuscheln an der schwedischen Küste TBT-Anreicherungen von bis zu 4 mg/kg (bezogen auf Trockengewicht) gefunden. Ähnliche Berichte gibt es auch aus England und Frankreich. Die an diesen Muscheln ermittelte Deformierung der Schalen wird von den Autoren auf diese TBT-Gehalte zurückgeführt. Ob es sich hier um einen eindeutigen Kausalzusammenhang handelt, bedarf allerdings weiterer Untersuchungen.

Genaue Aussagen über die Zunahme der Schwermetallgehalte des Ostseewassers in den vergangenen Jahrzehnten lassen sich nicht machen, da man richtige Spurenelementanalysen im Meerwasser erst seit ca. 15 Jahre durchführen kann. Wir können auch keine Aussagen darüber machen, ob sich die Ostsee, die Schwermetalle betreffend, in einem Zustand des „steady state“ befindet, da für genaue Massenbilanz-Rechnungen noch die exakten Daten fehlen (übrigens ein großes geochemisches Problem – nicht nur in der Ostsee!). Es ist aber unbestritten unter Geochemikern, daß die Schwermetall-Konzentrationen in den vergangenen 100 Jahren in der Ostsee einem ständigen Anstieg unterlegen haben, wie aus zahlreichen Sedimentanalysen hervorgeht [z.B. 10]. Völlig unbekannt aber ist, wie sich eine solche Zunahme von kleinen subletalen Dosen natürlich vorhandener Komponenten über längere Zeiten auf ein so kompliziertes Ökosystem wie die Ostsee ausgewirkt hat. Gab oder gibt es synergistische Effekte, d.h. die Summierung vieler toxischer „Einzelereignisse“ bei den Schwermetallen? Oder findet eine selektive Anpassung der Organismen, zum Beispiel beim Phyto- oder Zooplankton statt? Diese Fragen nach der **chronischen** Toxizität lassen sich nicht beantworten.

Systematische Felduntersuchungen im Meer scheitern an der hohen natürlichen räumlichen und zeitlichen Variabilität der Prozesse, die die Erkennung von Kausalzusammenhängen bei kleineren Veränderungen oft unmöglich macht. Versuche, den „Ozean ins Labor“ zu holen, scheitern daran, daß sich ein solch kompliziertes

Ökosystem schlecht simulieren läßt, und daß viele Planktonarten unter künstlichen Bedingungen überhaupt nicht wachsen bzw. überleben. Hinzu kommen methodisch/-analytische Schwierigkeiten, die dadurch entstehen, daß man mit sehr geringen Schwermetallkonzentrationen (im Nano- bis Pikogramm-Bereich) in relativ kleinen Behältern über längere Zeit arbeiten muß. Was das für die Spurenanalyse bedeutet, muß nicht weiter ausgeführt werden. Das führt dann in der Praxis oft dazu, daß solche Versuche mit stark erhöhten Metallgehalten unternommen werden, die völlig außerhalb der Realität liegen und deshalb irrelevant sind. Dies führt zu der nicht neuen Erkenntnis, daß die systematische Untersuchung chronischer Metallvergiftungen in einem komplizierten Ökosystem wie der marinen Umwelt immer ein schwieriges – und bisher ungelöstes – Problem darstellen wird.

Literatur

1. Dietrich, G., K. Kalle, W. Krauss, G. Siedler: Allgemeine Meereskunde. Gebrüder Bornträger, Berlin 1975.
2. Dyrssen, D., K. Kremling: Increasing hydrogen sulfide concentration and trace metal behavior in anoxic Baltic waters. *Marine Chemistry* 30 (1990) 193.
3. Helsinki Commission (Hrsg.): Assessment of the effects of pollution on the natural resources of the Baltic Sea, 1980. Baltic Marine Environment Protection Commission, No 5 B, Helsinki 1981.
4. Helsinki Commission (Hrsg.): Second periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea, 1984–1988. Baltic Marine Environment Protection Commission, No 35 B, Helsinki 1990.
5. Kremling, K.: The behavior of Zn, Cd, Cu, Ni, Co, Fe and Mn in anoxic Baltic waters. *Marine Chemistry* 13 (1983) 87.
6. Kremling, K., L. Brüggemann, A. Jensen: Trace Metals in the Baltic. In: Helsinki Commission (Hrsg.): First periodic assessment of the state of the marine environment of the Baltic Sea Area, 1980–1985. Baltic Marine Environment Protection Commission, No 17 B, Helsinki.
7. Magaard, L., G. Rheinheimer: Meereskunde der Ostsee. Springer-Verlag, Berlin 1974.
8. Merian, E. (Hrsg.): Metalle in der Umwelt. Verlag Chemie, Weinheim 1984.
9. Prange, A., K. Kremling: Distribution of dissolved molybdenum, uranium and vanadium in Baltic Sea waters. *Marine Chemistry* 16 (1985) 259.
10. Suess, E., H. Erlenkeuser: History of Metal Pollution and Carbon Input in Baltic Sea Sediments. *Meyniana* 27 (1975) 63.
11. Voipio, A. (Hrsg.): The Baltic Sea, Elsevier, Amsterdam 1981.